

On the wallach rearrangement and the related reactions of azoxybenzenes

著者	Shimao Ichiro
内容記述	Thesis--University of Tsukuba, D.Sc.(B), no. 95, 1982. 3. 25
発行年	1982
URL	http://hdl.handle.net/2241/5942

氏 名 (本 籍)	しま 嶋	お 尾	いち 一	ろう 郎	(富山県)
学 位 の 種 類	理 学	博 士			
学 位 記 番 号	博 乙	第 95 号			
学 位 授 与 年 月 日	昭和57年	3 月 25 日			
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 5 条第 2 項該当				
審 査 研 究 科	化学研究科				
学 位 論 文 題 目	On the Wallach Rearrangement and the Related Reactions of Azoxybenzenes (アゾキシベンゼン類のワラッハ転位およびその関連反応について)				
主 査	筑波大学教授	理学博士	大 饗	茂	
副 査	筑波大学教授	理学博士	安 藤	亘	
副 査	筑波大学教授	理学博士	表 美	守	
副 査	筑波大学教授	理学博士	柿 沢	寛	

論 文 の 要 旨

アゾキシベンゼンが濃硫酸の作用によってパラーヒドロキシアゾベンゼンに転位する反応がワラッハによって見出されてから約 100 年になり、その間このワラッハ反応は工業的にも利用されて来たし、その反応機構も幾多の著名な化学者によって詳細に研究されて来た。無置換アゾキシベンゼンの転位についてはほぼその機構が解明されて来ていると言えようが、未だ詳細な生成物の生成の解明に不確定な点がかなり残っており、更に置換アゾキシベンゼンの転位の場合、生成物の多様性もあって、その機構の解明は殆んど手がつけられていない。これらの歴史的な背景などが第 1 章に詳細に述べられている。そしてこれまで手がつけられて来なかった置換アゾキシベンゼンの硫酸の作用による反応の生成物の詳細な検索やパラトルエンスルホン酸—無水酢酸の作用による異った生成物の探索によって、従来提唱されて来た無置換アゾキシベンゼンのワラッハ転位に若干の訂正をすることが出来たし、途中の中間体の存在を更に明確化することになった研究のいきさつなどが述べられている。

第 2 章には、4,4'-ジアルキルアゾキシベンゼン類の硫酸中での反応で 2-アルキル-5 (パラ-アルキルフェニルアゾ)フェノール類および 2-アルキル-4-(パラ-アルキルフェニルアゾ)フェノール類のような異常生成物が多く生成すること、更にアルキル基がイソブチルとか 3-ブチルの場合 4-(パラ-アルキルフェニルアゾ)フェノール類が生成する新しい知見が述べられている。これらはすべてジアゾベンゼンジカチオンの中間体にヒドロサルフェイトまたは水が求核攻撃する時

アルキル基が1,2 転位したりヒドロキシル基が1,2 転位したり、時には3-ブチル基がカチオンとして脱離して起こるものと考えられている。

第3章には4 位にモノアルキル化された4-アルキルアゾキシベンゼンの濃硫酸中での反応で前章に述べられたと同じような異常転位生成物が正常フラッハ転位生成物と共に生成することが述べられている。

一方、硫酸の濃度の低い場合、パラメチルアゾキシベンゼンが脱酸素還元されたパラメチルアゾベンゼンがかなりの収率で生成することが述べられている。第4章ではこの脱酸素還元反応がパラハロゲン化アゾキシベンゼンと濃硫酸の反応でもっと顕著に見られること、殊に4,4'-ジヨードアゾキシベンゼンの反応では還元が80%をこえる主反応であり、脱酸素還元生成物の収率は置換基が $F < Cl < Br < I$ の順に増大することが記されている。そしてこの還元生成物の生成にジアゾベンゼン-カチオンラジカル中間体の生成を考える反応機構を新しく提唱しているし、若干のこの機構を支持する実験的証拠も得ている。第5章では4,4'位にニトロとかアセチルあるいはカルボキシル基のような電子吸引基を置換したアゾキシベンゼンの硫酸中での反応で、正常フラッハ転位生成物である2-ヒドロキシアゾベンゼン類も生成するが、4 位の置換基を追い出してそこにipso置換された4-ヒドロキシアゾベンゼン類もかなり多量に生成してくることが述べられている。これは4 位の電子吸引基がヒドロサルフェートイオンのipso求核攻撃を容易にしていること、電子吸引基がよき脱離基になることを支持している。

第6章にはアゾキシベンゼン類を無水酢酸-トルエンスルホン酸の系で処理すると、従来全く観察されなかったアゾ基の開裂した生成物である4-アセトキシフェニルトシラートおよびヒドロキノンジアセテートのような異常生成物が好収率で得られることが述べられている。この異常生成物は、ベンゼンジアゾニウムイオンを中間体として生成して進む反応で得られると考え、それを支持するデータもあげられている。

第7章にはアゾキシベンゼン類の熱安定性および分解について述べてあり、245°C付近に分解点があり、主として脱酸素化反応がおこるという知見が述べられている。

審 査 の 要 旨

比較的単純に見える古くから知られて来たこのフラッハ転位反応もその機構が調べられ始めたのは約20 年程前からで、反応速度の検討とか、 ^{14}C , ^{18}O , D, ^{15}N のような同位体をトレーサーに用いての研究が主であって、生成物を詳細に調べて進めるといふ最も基礎的な研究が残っていた。特に4, あるいは4, 4'位に置換基をもつアゾキシベンゼンのフラッハ転位反応で何が主生成物で何が副生成物であるかについては殆んど研究されて来ていない。そこに目をつけて研究を開始した着目は非常に高く評価されてよい。クロマトグラフィーを用いて少量の試料を用いての生成物の探索分離は非常に地味なしかも面倒な実験である。けれどもこうして得られた結果からは確実に信頼できる

データが得られて来る。こうしてワラッハ転位反応の条件下に3一位にヒドロキシ基が移動したりアルキル基が移ったり、時に3-ブチル基が脱離したりする反応がおこることを見出したことによって中間体としてジアゾジカチオンを経由するという機構が確立されて来たことになる。一方4.4'位にBrとかIのような重いハロゲン置換基をもつアゾキシベンゼンの濃硫酸中での反応で脱酸素還元体である4.4'-ジハロアゾベンゼンが多量に生成することやその他の実験結果からこの条件下にジアゾジカルカチオンを中間体として生成して進む反応経路のあることもかなり明確にされて来た。なお、トルエンスルホン酸-無水酢酸系中での反応でアゾキシベンゼンから4-アセトキシフェニルトシラートやヒドロキノンジアセテートが生成する反応を見出したことは、その機構の興味深さと共に合成への道を開いたことになり重要な知見といえよう。

10 数年に涉って、比較的恵まれぬ環境の中で殆んど単独でこつこつ貯めて行った地味な研究は、いぶし銀のような色と重みをもつ高い水準の意義深い研究である。これらの一つ一つの研究がワラッハの名と共に今後残って行くものであろう。

昭和57年1月11日化学研究科において審査員全員出席のもとに著者に論文の説明を求め、関連事項について質疑応答を行った結果、審査員全員によって合格と判定された。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。